

EP 248697

Lubricants e.g. for IC engines contain antiwear additives - consisting of polyfluorinated amine cpds., some are new, with activity comparable to zinc dithiophosphate cpds.

Patent Assignee: ATOCHEM (AQOR)

Inventor: BASSET D; DURUAL P; FAYARD J C; GERMANAUD L; HERMANT M

Number of Countries: 023 Number of Patents: 020

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 248697 | A | 19871209 | EP 87401086 | A | 19870514 | 198749 B |
| AU 8773644 | A | 19871203 | | | | 198804 |
| FR 2599378 | A | 19871204 | FR 867789 | A | 19860530 | 198805 |
| JP 62290798 | A | 19871217 | JP 87134777 | A | 19870529 | 198805 |
| NO 8701809 | A | 19871228 | | | | 198806 |
| DK 8702743 | A | 19871201 | | | | 198809 |
| ZA 8703886 | A | 19871130 | ZA 873886 | A | 19870529 | 198809 |
| FI 8702355 | A | 19871201 | | | | 198810 |
| PT 84980 | A | 19880527 | | | | 198826 |
| CN 8703969 | A | 19871216 | | | | 198850 |
| US 4832859 | A | 19890523 | US 8752260 | A | 19870520 | 198924 |
| JP 1131139 | A | 19890524 | JP 8848528 | A | 19880000 | 198927 |
| ES 2005603 | A | 19890316 | ES 871570 | A | 19870528 | 198940 |
| JP 90010198 | B | 19900307 | | | | 199013 |
| EP 248697 | B | 19900808 | | | | 199032 |
| DE 3764192 | G | 19900913 | | | | 199038 |
| CA 1277994 | C | 19901218 | | | | 199105 |
| IL 82067 | A | 19910310 | | | | 199120 |
| KR 9004515 | B | 19900628 | | | | 199129 |
| JP 94086412 | B2 | 19941102 | JP 87134777 | A | 19870529 | 199442 |
| | | | JP 8848528 | A | 19870529 | |

THIS PAGE BLANK (02/10)

Priority Applications (No Type Date): FR 867789 A 19860530

Cited Patents: FR 1532284; FR 1604039; FR 2031650; FR 2102735; FR 2102753;
FR 2520377

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 248697 A F 33

Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

US 4832859 A 11

EP 248697 B

Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

JP 94086412 B2 16 C07C-215/12 Div ex application JP 87134777

THIS PAGE BLANK (USP 10)

Abstract (Basic): EP 248697 A

(A) polyfluorinated cpds. of formula (I) are new. R_f = perfluorinated radical, $a =$, $b = 0-1$, but equals 1 only if simultaneously $a = 0$ and $c = 1$, $c = 1-4$, but equals 2 when a differs from 0, $n = 0$ or 1, $Y = 2$ -hydroxy-1-phenyl ethyl, $R_1, R'_1 = H$, 1-20C alkyl, 5-6C cycloalkyl, aryl or substd. aryl, $R_2, R'_2 = H$ or the acyl group of an aliphatic carboxylic acid, at least one of R_1 and R_2 being other than H or Me if $a + n \neq 0$.

(B) lubricants contain polyfluorinated cpd(s). of formula (II) with definitions as for formula (I), except that in the definition of R_2 , R'_2 , $(a+m+n)$ replaces $(a+n)$, and $m = 0$ or 1, $X =$ aryl or substd. aryl.

USE/ADVANTAGE - Cpds. (I) are useful as additives in lubricating oils for gasoline or diesel engines. They can be added to existing oils to improve their antiwear behaviour and increase their loading capacity, without losing the effects of other additives. Replacement of the usual Zn dithiophosphate antiwear additive by 0.1-0.2% of cpd. (I) will maintain or improve the previous level of wear protection. The disadvantage of volatility previously found with amines or aminoalcohols with a polyfluorinated chain (proposed as antiwear additives FR2520377) is overcome.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 248697 B

Lubricants, characterised in that they contain at least one polyfluorinated cpd. of the general formula (I) in which: R_f denotes a polyfluorinated radical, a is an integer of form 0-10, b is equal to 0 or 1, but cannot be equal to 1 if simultaneously a is equal to 0 and c is equal to 1, c is an integer from 1-4 if a is equal to zero, but is equal to 2 if a is other than 0, m and n are each equal to 0 or 1, X represents an optionally substd. aryl radical, Y represents the 2-hydroxy-1-phenylethyl grouping, R_1 and R'_1 which can be identical or different each represent a hydrogen atom, an alkyl radical contg. 1-20 carbon atoms, a cycloalkyl radical contg. 5 or 6 carbon atoms or an optionally substd. aryl radical. (20pp)

Abstract (Equivalent): US 4832859 A

The lubricating oils comprise 0.01-0.5 wt.% of polyfluorinated cpd(s) of formula (I) which are prepdb by condensing $R_f(CH_2CF_2)_a(CH_2)cl$ with an arylamine XNH_2 or an amino alcohol of formula $H_2NCH_2CH(R')OH$, followed by reaction of an epoxide with the fluorinated amine formed, followed by optn. esterification of the prod..

R_f is a perfluoro-radical, R_1 and R'_1 are H, 1-20C alkyl, 5-6C cycloalkyl or (un)substd. aryl; R_2 and R'_2 are H or acyl residue of an alicyclic, aliphatic or aromatic carboxylic acid; a is 0-10; b is 0 or 1, but is 1 only if a is simultaneously 0 and c is 1; c is 1-4, but is 2 when a is other than 0; m and n are 0-1; X is (un)substd. aryl; Y is

THIS PAGE BLANK (20pp)

THIS PAGE BLANK (USP 10)

a 2-hydroxyl-phenylethyl gp., and where one or more R1 and R2 is other than H or Me, if the sum a + m + n is 0.

USE - Wear resistance of lubricants is improved using the cpd..

(11pp)t

Title Terms: LUBRICATE; IC; ENGINE; CONTAIN; ANTIWEAR; ADDITIVE; CONSIST;
POLYFLUORINATED; AMINE; COMPOUND; NEW; ACTIVE; COMPARE; ZINC; DI; THIO;
PHOSPHATE; COMPOUND

Index Terms/Additional Words: INTERNAL; COMBUST

Derwent Class: A97; E19; H07

International Patent Class (Main): C07C-215/12

International Patent Class (Additional): C07C-091/06; C07C-093/16;
C07C-215/04; C07C-215/24; C07C-215/28; C07C-215/30; C07C-219/04;
C07C-219/06; C07C-219/08; C07C-219/14; C07C-219/20; C07C-219/22;
C10M-107/00; C10M-131/00; C10M-133/06; C10M-133/08; C10M-133/54;
C10M-147/04; C10N-030/06; C10N-040/25; C10N-040-25

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-W02A; E10-B02A; E10-B03A; E10-B03B; H07-G04

Plasdoc Codes (KS): 0210 0231 0847 2000 2014 2021 2180 2197 2198 2206 2707

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 039 04- 062 064 071 231 24& 31- 359 58- 644 723

Chemical Fragment Codes (M3):

01 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G019 G020 G021 G022 G023 G029
G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G553 G563 G599 H1 H141 H181
H401 H402 H441 H442 H481 H482 H6 H601 H683 H684 H685 H689 H721 H722
H723 J011 J012 J231 J232 J271 J272 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M280
M281 M282 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333
M334 M342 M343 M344 M362 M373 M383 M391 M392 M414 M415 M416 M510
M520 M530 M531 M532 M540 M541 M542 M620 M781 M903 Q416 R023

?

THIS PAGE BLANK (02410)

THIS PAGE BLANK (USP 10)

e

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: 87401086.1

㉔ Date de dépôt: 14.05.87

㉑ Int. Cl.³: **C 10 M 133/08**

C 07 C 91/06, C 07 C 93/16
//C10N30:06

㉓ Priorité: 30.05.86 FR 8607789

㉒ Date de publication de la demande:
09.12.87 Bulletin 87/50

㉒ Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

㉑ Demandeur: ATOCHEM
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux(FR)

㉒ Inventeur: Basset, Dominique
2, Allée des Myosotis
F-78300 Poissy(FR)

㉒ Inventeur: Durual, Pierre
2 Les Essarts 481 Chemin de la Rossignole
F-69390 Vernaison(FR)

㉒ Inventeur: Fayard, Jean-Claude
15 bis, rue Montbrilland
F-69003 Lyon(FR)

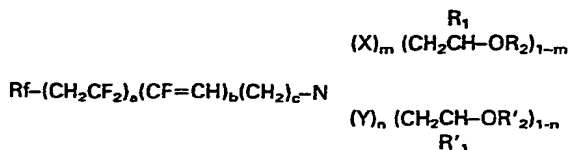
㉒ Inventeur: Germanaud, Laurent
79 Route Neuve
F-69540 Irigny(FR)

㉒ Inventeur: Hermant, Marc
10 ter, rue Lamartine
F-95240 Cormeilles-en-Parisis(FR)

㉒ Mandataire: Leboulenger, Jean et al,
ATOCHEM Département Propriété Industrielle
F-92091 Paris la Défense 10 Cédex 42(FR)

㉒ Lubrifiants et nouveaux composés polyfluorés utilisables comme additifs.

㉒ Pour améliorer les propriétés anti-usure des lubrifiants,
on y incorpore au moins un composé de formule :



dans laquelle :

Rf est un radical perfluoré,
 a = 0 à 10,
 b = 0 ou 1 (si a = 0 et c = 1),
 c = 1 à 4 (2 si a ≠ 0),
 m = 0 ou 1,
 n = 0 ou 1,

X est un radical aryle,
 Y est un groupement hydroxy-2 phényl-1 éthyle,
 R₁ et R'₁ représentent chacun un atome d'hydrogène ou
 un radical alkyle, cycloalkyle ou aryle,
 R₂ et R'₂ représentent chacun un atome d'hydrogène ou
 (i) un reste acyle, l'un au moins des symboles R₁ et R₂ étant
 autre que H ou CH₃ si la somme a + m + n = 0.

EP 0 248 697 A1

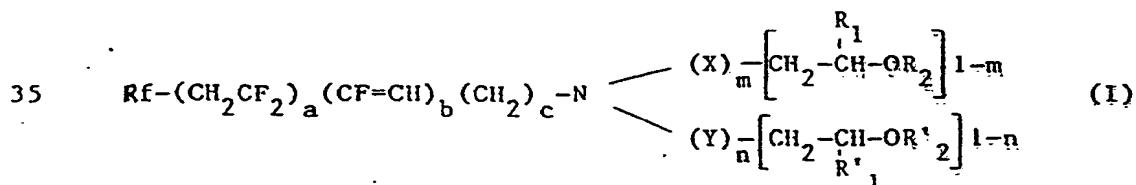
LUBRIFIANTS ET NOUVEAUX COMPOSES POLYFLUORES UTILISABLES
COMME ADDITIFS

La présente invention concerne le domaine des lubrifiants et, plus particulièrement, l'incorporation de composés organiques fluorés dans les lubrifiants en vue d'améliorer leurs propriétés anti-usure.

L'application de certains dérivés organo-fluorés comme additifs à des compositions lubrifiantes est connue; par exemple l'application des sels d'amines aliphatiques et d'acides monocarboxyliques perhalogénés a été décrite dans le brevet US 3 565 926 de même que l'application des dérivés obtenus par réaction d'une amine aromatique et d'un composé organique fluoré choisi parmi les mono-acides carboxyliques saturés fluorés ou les chlorures de mono-acides carboxyliques fluorés a été divulguée dans le brevet FR 2 026 493. Cependant ces dérivés carboxyliques présentent l'inconvénient de perdre leur efficacité anti-usure en présence d'additifs classiques tels que les additifs dispersants-détergents, soit par suite d'interactions physico-chimiques qui empêchent leur adsorption au niveau des surfaces à lubrifier, soit à cause d'interactions chimiques, en particulier lorsque les additifs dispersants-détergents sont des sels de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasés.

Plus récemment, on a proposé dans le brevet FR 2 520 377 l'emploi d'amines ou d'amino-alcools à chaîne polyfluorée. Bien que ces amines et amino-alcools, en association avec des additifs dispersants-détergents, permettent d'obtenir des compositions lubrifiantes possédant des propriétés anti-usure et un pouvoir réducteur du frottement remarquables, leur utilisation est souvent limitée en raison de leur volatilité élevée qui entraîne une diminution de leur efficacité au cours du temps.

Il a maintenant été trouvé que cet inconvénient peut être surmonté en utilisant, comme additifs fluorés anti-usure, les composés répondant à la formule générale :



dans laquelle :

Rf désigne un radical perfluoré, de préférence un radical perfluoroalkyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 20 atomes de carbone et, plus particulièrement, un radical perfluoroalkyle linéaire contenant de 6 à 16 atomes de carbone
 5 a est un nombre entier allant de 0 à 10, de préférence de 0 à 3
 b est égal à 0 ou 1, mais ne peut être égal à 1 que si, simultanément, a est égal à 0 et c est égal à 1
 c est un nombre entier pouvant aller de 1 à 4, mais est égal à 2
 10 quand a est différent de 0

m et n sont chacun égaux à 0 ou 1

X représente un radical aryle éventuellement substitué, de préférence un radical phényle non substitué ou substitué par un groupe alkyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone

15 Y représente le groupement hydroxy-2 phényl-1 éthyle

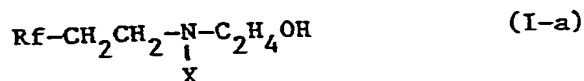
R_1 et R'_1 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle contenant 1 à 20 atomes de carbone, un radical cycloalkyle à 5 ou 6 atomes de carbone, ou un radical aryle éventuellement substitué

20 R_2 et R'_2 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou le reste acyle d'un acide carboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,

l'un au moins des symboles R_1 et R_2 étant autre que l'hydrogène ou un radical méthyle si la somme $a + m + n$ est nulle.

25 Conformément à la présente invention, on peut utiliser un seul composé de formule (I) ou un mélange de ces composés. Il est notamment particulièrement avantageux du point de vue économique d'utiliser un mélange de composés ayant des radicaux Rf différents.

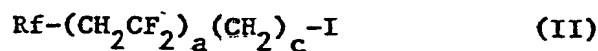
On connaît déjà quelques composés de formule (I), à savoir ceux
 30 de formule :



décrits dans l'addition FR 93 239 et le brevet FR 2 205 894. Les autres composés sont des produits nouveaux et, comme tels, font
 35 partie de la présente invention.

D'une façon générale, les composés de formule (I) peuvent être préparés suivant des méthodes connues en soi (voir par exemple le

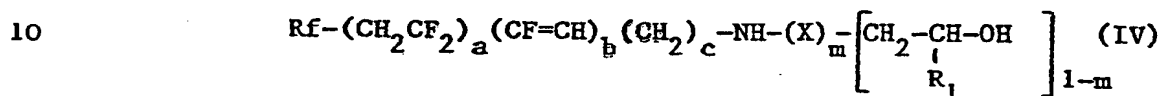
brevet FR 1 532 284 et ses additions N° 93 170, 93 239, 95 059, et 2 102 753, ainsi que le brevet FR 2 205 894) à partir des dérivés iodés de formule :



5 par condensation avec une arylamine $\text{X}-\text{NH}_2$ ou un amino-alcool de formule :



puis action d'un époxyde sur l'amine fluorée formée de formule :

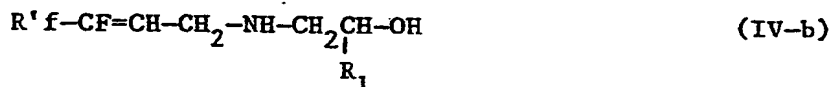


et éventuellement estérification de l'amino-alcool ou diol fluoré ainsi obtenu.

15 Il convient de signaler que, lorsqu'on met en oeuvre simultanément un iodure du type $\text{Rf}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ et un amino-alcool (III), la condensation conduit généralement à un mélange d'amines fluorées de formules :



20 et



où R'f est un radical perfluoré contenant un atome de carbone de moins que le radical Rf. Il est cependant possible, si on le désire, 25 de séparer ces deux amines par chromatographie gazeuse. On peut également préparer sélectivement l'amine saturée (IV-a) en utilisant un gros excès d'amino-alcool (III). De même, on peut accéder sélectivement à l'amine insaturée (IV-b) en condensant l'aminoalcool (III) sur une oléfine fluorée $\text{Rf}-\text{CH}=\text{CH}_2$ conformément au brevet 30 US 3 535 381.

La réaction de condensation du iodure (II) avec l'arylamine $\text{X}-\text{NH}_2$ ou l'amino-alcool (III) peut être réalisée en l'absence de solvant à une température pouvant aller jusqu'à 160°C, mais elle peut également être effectuée au reflux dans un solvant inerte qui 35 est avantageusement choisi parmi les alcools aliphatiques en C_4 à C_6 .

Comme exemples non limitatifs d'époxydes, on peut mentionner

plus spécialement l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'époxy-1,2 butane, l'époxy-1,2 hexane, l'époxy-1,2 dodécane, l'époxy-1,2 octadécane et l'oxyde de styrène. La réaction de l'époxyde avec les amines fluorées (IV) intermédiaires peut être réalisée de différentes façons selon la nature de l'époxyde employé. Si l'on met en oeuvre un époxyde normalement gazeux, on opère de préférence par barbotage ou en autoclave, alors qu'avec un époxyde liquide on peut opérer par simple chauffage du mélange de l'amine et de l'époxyde.

L'éventuelle estérification de l'amino-alcool ou-diol fluoré pour obtenir les composés de formule (I) où R_2 et/ou R'_2 représentent un reste acyle, peut être réalisée entre 0 et 100°C au moyen d'un acide carboxylique ou d'un dérivé de formule :



où Z représente le groupement OH, un atome de chlore ou un groupe alcoxy contenant de 1 à 5 atomes de carbone, et R_3 représente un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé ou non, contenant de 1 à 30 et de préférence 4 à 22 atomes de carbone, un radical cycloaliphatique ou un radical aromatique.

Quand on met en oeuvre un acide ($Z=OH$), on opère en présence d'un capteur d'eau tel que l'acide sulfurique ou un tamis moléculaire. L'eau formée peut être éliminée par distillation azéotropique à l'aide d'un solvant inerte, de préférence un solvant aromatique tel que, par exemple, le benzène, le toluène ou le xylène.

Si l'on utilise un ester d'acide carboxylique ($Z=alcoxy$), on opère en présence d'un catalyseur de transestérification, par exemple l'acide sulfurique, l'acide p-toluènesulfonique ou un alcoolate d'aluminium. On peut employer l'ester R_3COZ en excès comme solvant réactionnel.

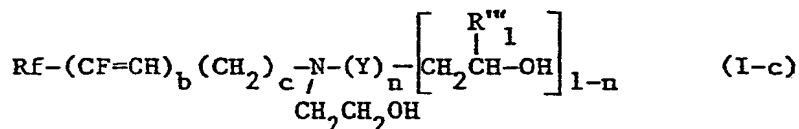
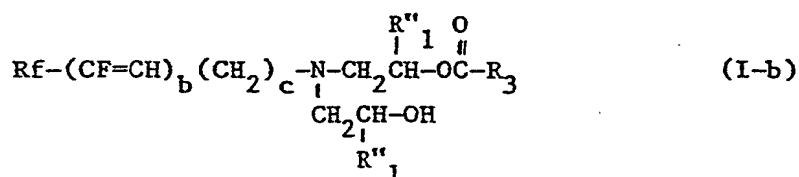
Quand l'estérification est effectuée au moyen d'un chlorure d'acide ($Z=Cl$) on opère en présence d'un capteur d'hydracide, tel que les amines tertiaires contenant 3 à 20 atomes de carbone et choisi de préférence parmi la triméthylamine, la triéthylamine, la tripropylamine, la tributylamine, la tripentylamine et la pyridine. Ce type d'estérification est généralement réalisé au sein d'un solvant constitué par un éther aliphatique (éther éthylique, propylique, isopropylique, butylique, isobutylique ou amylique, méthyl tert-butyl éther, méthyl tert-amyl éther) ou un hydrocarbure alipha-

tique halogéné comme, par exemple, le chlorure de méthylène et le chloroforme.

Comme exemples de chlorures d'acide utilisables, on peut citer plus particulièrement les chlorures de butyryle, de caproyle, de caprylyle, d'isovaléryle, de lauroyle, de linoléyle, d'heptanoyle, d'oléyle, de palmitoyle, de pèlargonyle, de phénylacétyle, de pivaloyle, de stéaroyle, d'undécénoyle, de benzoyle, de méthyl-2 benzoyle, de tert-butyl-4 benzoyle ou de cinnamoyle.

La plupart des dérivés iodés de formule (II) sont des produits connus dont la préparation a été décrite, par exemple, par R.N. Haszeldine (J.C.S. 1949, 2856-2861 et J.C.S. 1953, 3761) et G.V.D. Tiers (J.A.C.S. 1953, 75, 5978), ainsi que dans le brevet FR 2 211 430 et dans Phosphorus and Sulfur 1984, 20, 197.

Parmi les composés de formule (I) selon l'invention, on préfère tout particulièrement ceux de formule (I-a) et ceux répondant aux formules suivantes :



dans lesquelles la somme b+c est égale à 2, R''₁ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et R'''₁ représente un radical alkyle contenant un nombre pair de 2 à 16 atomes de carbone.

La quantité d'additif(s) de formule (I) à ajouter à une huile lubrifiante pour obtenir une efficacité optimale est d'au moins 0,01 % par rapport au poids de l'huile et est de préférence comprise entre 0,05 et 0,5 %. Les additifs selon l'invention sont de préférence constitués de produits industriels dans lesquels la proportion de composés de formule (I) où b=0 est au moins égale à 10 % en poids.

L'huile lubrifiante peut être une huile minérale, un hydrocarbure synthétique, une huile synthétique appartenant aux diffé-

rentes familles suivantes : glycols, éthers de glycols, esters de glycols, les polyoxyalkylène glycols, leurs éthers et leurs esters, les esters d'acides monocarboxyliques ou polycarboxyliques et de monoalcools ou polyalcools, cette énumération n'étant pas limitative.

5 Lorsqu'on utilise comme bases lubrifiantes, les coupes pétrolières destinées à la fabrication des huiles moteurs, telles que les bases "Neutral Solvent", on associe avantageusement aux dérivés fluoro-organiques de l'invention des additifs dispersants-détergents
10 traditionnels tels que les alkylaryl sulfonates et les alkylphénates de calcium ou de baryum, ou des dispersants "sans cendres" comme les dérivés succiniques. Les additifs dispersants-détergents favorisent la solubilisation des additifs fluorés dans l'huile sans porter atteinte aux propriétés anti-usure de ces derniers et sans perdre
15 leur propre pouvoir.

 L'addition de dérivés fluorés selon l'invention aux huiles formulées contenant déjà des additifs tels que les alkylldithiophosphates de zinc apporte une amélioration sensible du pouvoir anti-usure et une augmentation de la capacité de charge de ces
20 huiles sans perturbation des propriétés apportées par les autres additifs : dispersivité, détergence, pouvoir anti-corrosion, par exemple.

 Le remplacement dans les formulations d'huiles pour moteurs à combustion interne de tout ou partie du dithiophosphate de zinc
25 utilisé comme additif anti-usure par 0,1 à 0,2 % de composés organofluorés selon l'invention permet d'atteindre un niveau de protection contre l'usure égal ou supérieur à celui obtenu avec cet additif traditionnel.

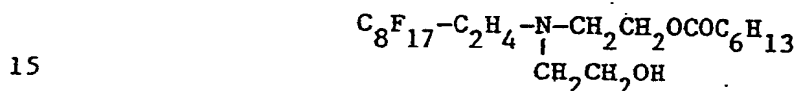
 Les additifs fluorés selon l'invention peuvent donc être
30 utilisés soit en remplacement des alkylldithiophosphates de zinc dans les huiles lubrifiantes pour moteurs à essence ou moteurs diesel, soit en suradditivation dans ces huiles.

 Les exemples et les tests suivants illustrent l'invention sans la limiter. Les pourcentages s'entendent en poids, sauf mention
35 contraire.

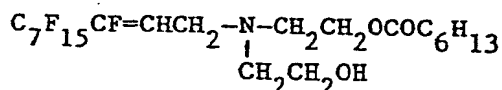
EXEMPLE 1

A température ambiante et sous agitation constante, on ajoute goutte à goutte 5,84 g de chlorure d'heptanoyle à une solution de 21,4 g d'un mélange des aminodiols fluorés $C_8F_{17}CH_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ et $C_7F_{15}CF=CH-CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ (respectivement 65 et 35 % en moles) et de 4 g de triéthylamine dans 100 g de diisopropyléther.

Après addition complète du chlorure d'heptanoyle, la solution est chauffée pendant deux heures à 60°C. Après refroidissement, le chlorhydrate de triéthylamine est filtré et lavé à l'éther, puis on élimine le solvant par évaporation sous vide. Le résidu caractérisé par spectroscopie infrarouge (bande alcool à 3 400 cm^{-1} et bande ester à 1 730 cm^{-1}), correspond principalement aux esters de formules :



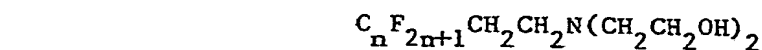
et



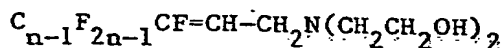
Rendement : 94 %

20 EXEMPLE 2

On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant le mélange d'aminodiols fluorés par la même proportion molaire d'un mélange industriel d'amino-diols fluorés de formules :

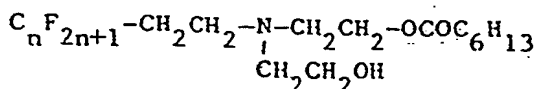


et

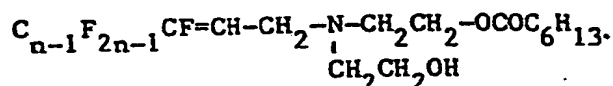


où n est égal à 6, 8, 10, 12 et 14 dans des pourcentages pondéraux respectifs de 56,2 %, 27,2 %, 12,3 %, 3,7 % et 0,6 %. Ce mélange dont la masse moléculaire moyenne est de 510, contient environ 65 % molaire d'aminodiols saturés et 35 % molaire d'aminodiols insaturés.

On obtient avec un rendement de 96 % un mélange constitué principalement par les esters de formules :

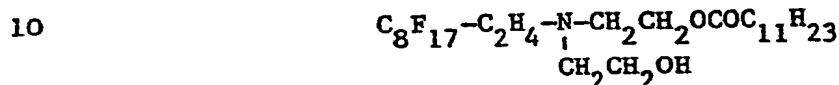


et

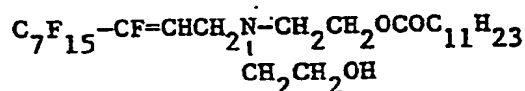
EXEMPLE 3

5 On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant le chlorure d'heptanoyle par 8,6 g de chlorure de lauroyle et le diisopropyléther par 150 g de méthyl tert-butyl éther.

On obtient avec un rendement de 95 % un mélange constitué principalement par les esters de formules :



et

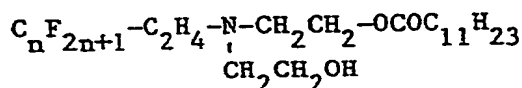


15 et caractérisé par spectroscopie infra-rouge (bande alcool : $3\,400\text{ cm}^{-1}$, bande ester : $1\,735\text{ cm}^{-1}$)

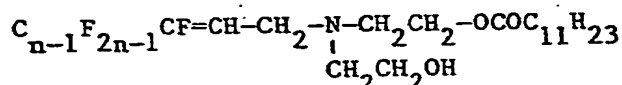
EXEMPLE 4

20 On répète l'exemple 3, mais en remplaçant les aminodiols en C_8F_{17} et C_7F_{15} par une proportion molaire équivalente du mélange industriel d'amino-diols fluorés défini à l'exemple 2.

On obtient avec un rendement de 98 % un mélange constitué principalement par les esters de formules :



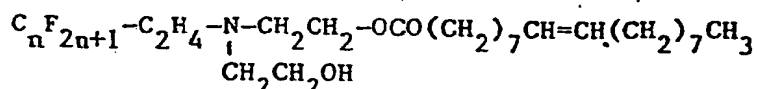
25 et

EXEMPLE 5

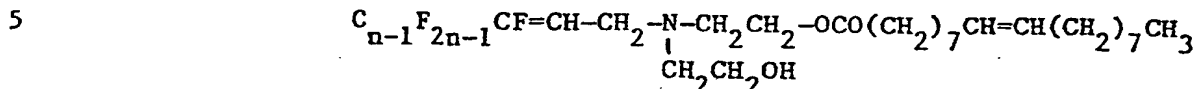
30 On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant respectivement le chlorure d'heptanoyle et les aminodiols en C_8F_{17} et C_7F_{15} par des quantités molaires équivalentes de chlorure d'oléyle et du même mélange d'amino-diols fluorés qu'à l'exemple 2. On ne chauffe qu'une heure à 60°C .

On obtient ainsi avec un rendement de 94 % un mélange composé

principalement des esters de formules :



et

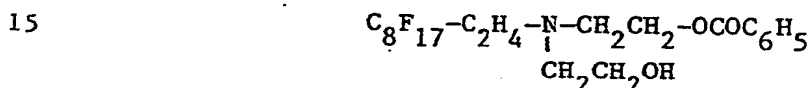


sous forme d'un liquide foncé, caractérisé par spectroscopie infra-rouge (bande alcool : $3\,420\text{ cm}^{-1}$; bande ester : $1\,740\text{ cm}^{-1}$).

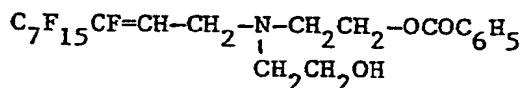
EXEMPLE 6

On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant le chlorure d'heptanoyle par 5,52 g de chlorure de benzoyle et en chauffant pendant 4 heures à $60-70^\circ\text{C}$.

On obtient avec un rendement de 95 % un mélange constitué principalement par les esters de formules :



et



sous forme d'un liquide visqueux orange, caractérisé par spectroscopie infra-rouge (bande alcool : $3\,440\text{ cm}^{-1}$; bande ester : $1\,720\text{ cm}^{-1}$).

EXEMPLE 7

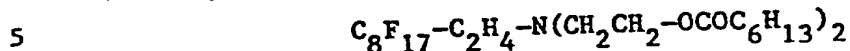
On répète l'exemple 6 en remplaçant les amino-diols en C_8F_{17} et C_7F_{15} par le mélange industriel d'amino-diols fluorés défini à l'exemple 2. Le produit obtenu est un liquide visqueux, légèrement trouble à température ambiante. Rendement 87 %.

EXEMPLE 8

A une solution de 22,5 g du mélange d'amino-diols fluorés en C_8F_{17} et C_7F_{15} défini à l'exemple 1 et 8,3 g de triéthylamine dans 120 g de diisopropyl éther, on ajoute goutte à goutte, à température ambiante et sous agitation constante, 12,2 g de chlorure d'heptanoyle. La solution est ensuite chauffée à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, le chlorhydrate de triéthylamine est filtré

et lavé à l'éther, puis on élimine le solvant par évaporation sous vide.

On obtient ainsi, sous forme d'un liquide jaune-orangé très fluide, un mélange des diesters de formules :



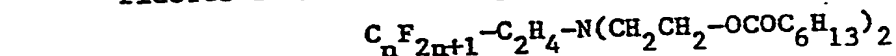
et

$$C_7F_{15}CF=CH-CH_2N(CH_2CH_2-OCOC_6H_{13})_2$$

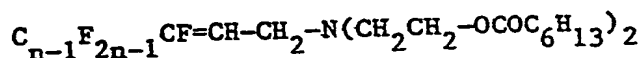
caractérisé par spectroscopie infra-rouge (absence de bande OH à 3 400 cm^{-1} ; bande ester présente à 1 730 cm^{-1}). Rendement : 88 %

10 EXEMPLE 9

On opère comme à l'exemple 8, mais en remplaçant les aminodiols en C_8F_{17} et C_7F_{15} par 20,9 g du mélange industriel d'aminodiols fluorés défini à l'exemple 2. Le rendement en diesters de formules :



et



est de 96 %.

EXEMPLE 10

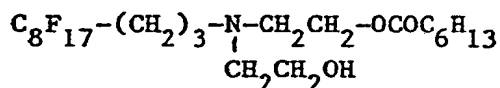
20 a) Dans un autoclave de 1 litre en Hastelloy C, muni d'un dispositif d'agitation à entraînement magnétique, on introduit 0,2 l d'éthanol, 23,65 g de perfluorooctyl-3 propanenitrile et 1 g de nickel de Raney en suspension dans 20 ml d'éthanol. Après fermeture de l'autoclave, on introduit 19 g d'ammoniac, puis 6 MPa d'hydrogène et on chauffe jusqu'à 90°C. On met alors en route l'agitation et
25 maintient à 90°C jusqu'à cessation de la chute de pression (environ 1,5 heure).

L'autoclave est ensuite refroidi, détendu et purgé à l'azote. Après filtration du catalyseur et évaporation de l'éthanol, on obtient 21 g de perfluorooctyl-3 propylamine sous forme d'une poudre
30 blanche fondant à 70°C.

b) On introduit 71,6 g de cette amine et 14,2 g d'oxyde d'éthylène dans un autoclave de 0,5 litre en Hastelloy C, équipé d'un bol en PTFE et d'un dispositif d'agitation à entraînement magnétique, puis on chauffe sous agitation jusqu'à 75°C. La température s'élève
35 alors d'elle-même jusqu'à 105°C. On refroidit à 85°C et maintient

cette température pendant une heure. Après décharge de l'autoclave, on maintient le produit à 120°C sous 133 Pa pendant une heure et obtient ainsi 77 g de N-(perfluorooctyl-3 propyl) diéthanolamine sous forme d'un solide gris qui fond à 58-59°C.

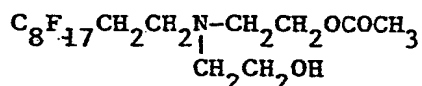
5 c) On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant les amino-diols en C_8F_{17} et C_7F_{15} par 22,2 g de N-(perfluorooctyl-3 propyl) diéthanolamine. On récupère 24,7 g d'un liquide jaune-orangé qui se solidifie vers 20°C. En spectroscopie infra-rouge, on observe une bande OH à $3\,400\text{ cm}^{-1}$ et une bande ester à $1\,720\text{ cm}^{-1}$, correspondant
10 à l'ester de formule :



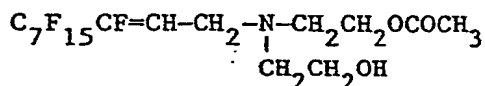
EXEMPLE 11

15 A une solution de 30 g du mélange d'amino-diols en C_8F_{17} et C_7F_{15} défini à l'exemple 1 et 5,5 g de triéthylamine dans 100 g de diisopropyléther, on ajoute goutte à goutte, sous agitation constante, 4,3 g de chlorure d'acétyle, puis on chauffe à 60°C pendant deux heures.

20 Après refroidissement, filtration du chlorhydrate de triéthylamine et évaporation sous vide du solvant, on obtient avec un rendement de 95 % un mélange constitué principalement par les esters de formule :



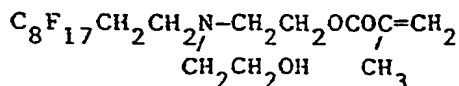
25 et



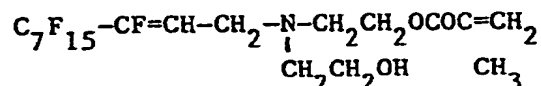
EXEMPLE 12

30 On opère comme à l'exemple 11, mais en remplaçant le chlorure d'acétyle par le chlorure de méthacryloyle.

On obtient avec un rendement de 96 % un produit très fluide, constitué principalement par les esters de formules :



35 et



En spectroscopie infra-rouge, on observe une bande OH à $3\,380\text{ cm}^{-1}$ et une bande ester à $1\,710\text{ cm}^{-1}$.

5 EXEMPLE 13

a) Dans un réacteur de 2 litres, on introduit 1 449 g de iodo-1 perfluorooctyl-2 éthane et 671 g d'aniline, puis on chauffe le mélange à 150°C pendant 4,5 heures sous agitation. Après refroidissement jusqu'à 60°C , la masse réactionnelle est lavée à cette
10 température par décantation d'abord avec 1,25 litre de soude à 10 %, puis trois fois avec 1,25 litre d'eau de façon que la dernière eau de lavage soit neutre et exempte d'ions iodure.

La phase organique inférieure est ensuite étêtée de 70°C sous 1 600 Pa jusqu'à 51°C sous 267 Pa, puis distillée sous 200 Pa en
15 récupérant la fraction bouillant de 124 à 134°C . On obtient ainsi 1 246 g d'anilino-1 perfluorooctyl-2 éthane sous forme d'un solide jaune fondant à 30°C .

b) On charge 221,8 g de ce produit dans un autoclave de 0,5 litre en Hastelloy C, équipé d'un bol en PTFE et d'un dispositif
20 d'agitation à entraînement magnétique. Après trois purges à l'azote, on introduit 22 g d'oxyde d'éthylène et chauffe à 165°C pendant 8 heures sous agitation. On rajoute ensuite 12 g d'oxyde d'éthylène et chauffe pendant encore 6 heures à 163 – 164°C .

Après vidange de l'autoclave, on obtient 238 g d'un solide
25 cireux marron clair qui fond à 35°C , constitué pour plus de 96 % (analyse CPV) par l'amino-alcool $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{C}_6\text{H}_5$

EXEMPLE 14

a) Dans un réacteur de 2 litres, on introduit 540 g d'aniline
30 et 1 080 g d'un mélange d'iodures de perfluoroalkyl-2 éthyle $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ dont la répartition pondérale des chaînes linéaires $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ est la suivante :

| | | |
|---------------------------|---|--------|
| C_6F_{13} | : | 54,3 % |
| C_8F_{17} | : | 27,0 % |

| | | |
|---------------------|---|--------|
| $C_{10}F_{21}$ | : | 10,7 % |
| $C_{12}F_{25}$ | : | 4,1 % |
| $\geq C_{14}F_{29}$ | : | 2,5 % |

et dont la masse moléculaire moyenne est de 537.

5 On chauffe le mélange sous agitation à 150-152°C pendant 5 heures, puis on refroidit jusqu'à 60°C et lave la masse par décantation à cette température d'abord avec un litre de soude à 10 %, puis trois fois avec un litre d'eau jusqu'à neutralité et absence d'ions iodure dans la phase aqueuse.

10 La phase organique est ensuite étêtée de 65°C sous 1 200 Pa jusqu'à 51°C sous 267 Pa, puis distillée sur évaporateur à film (débit : 200 ml/h, vide : 133 Pa, chauffage : 190°C, température en tête : 100°C).

On obtient ainsi 845 g d'un mélange d'amines de formule
15 $C_n F_{2n+1} - CH_2 CH_2 - NH - C_6 H_5$, sous forme d'un produit rose violacé, mi-liquide mi-solide à température ambiante, entièrement liquide (rouge) à 45°C.

b) On charge 200 g de ce produit et 19 g d'oxyde d'éthylène dans le même autoclave qu'à l'exemple 13-b, puis on chauffe à 160°C pendant 6,5 heures. On rajoute ensuite 10 g d'oxyde d'éthylène et
20 chauffe à nouveau pendant 6,5 heures à 160°C.

Après refroidissement et détente de l'autoclave, on obtient 215 g d'un produit rouge, mi-liquide mi-solide à température ambiante, entièrement liquide à 45°C. L'analyse CPV montre que ce
25 produit est constitué pour plus de 96 % par un mélange d'amino-alcools $C_n F_{2n+1} - CH_2 CH_2 - N - C_6 H_5$
 $CH_2 CH_2 OH$

EXEMPLE 15

a) Dans un réacteur de 2 litres, on charge 287 g de iodo-1
30 perfluorooctyl-2 éthane et 199 g de paraphénétidine, puis on chauffe sous agitation pendant 5 heures à 150°C. On refroidit jusqu'à 95°C et, à cette température, on lave la masse par décantation avec 0,4 litre de soude à 10 %. Toujours par décantation, on effectue trois autres lavages avec 1 litre d'eau à 65°C jusqu'à neutralité et
35 absence d'ions iodure dans la phase aqueuse.

La phase organique est ensuite étêtée à 88-92°C sous 200 Pa, puis distillée sous 133 Pa. On recueille la fraction bouillant à

141-145°C et obtient ainsi 210 g de p-phénétidino-1 perfluorooctyl-2 éthane brut (pureté : 90 %) sous forme d'un solide jaune orangé fondant à 69-70°C.

5 b) Dans le même autoclave qu'à l'exemple 13-b, on charge 130,7 g du produit précédent, puis on ajoute 14 g d'oxyde d'éthylène et chauffe pendant 7 heures à 178-180°C. Après refroidissement et vidange de l'autoclave, on obtient 137 g de N-hydroxyéthyl p-phénétidino-1 perfluorooctyl-2 éthane brut sous forme d'un solide marron clair fondant à 40°C (liquide rouge foncé).

10 EXEMPLE 16

a) Dans un réacteur de 2 litres, on charge 287 g de iodo-1 perfluorooctyl-2 éthane et 184,5 g d'ortho-anisidine et on chauffe le mélange sous agitation pendant 4,5 heures à 115-120°C, puis 5,5 heures à 150°C. La masse est ensuite lavée par décantation d'abord
15 avec 0,4 l de soude à 10 % à 95°C, puis trois fois avec 1 litre d'eau à 65°C jusqu'à neutralité et absence d'ions iodure dans la phase aqueuse.

L'ortho-anisidine en excès est éliminée par entraînement à la vapeur, puis on distille la phase organique à 130°C sous 133 Pa. On
20 recueille ainsi 240 g d'o-anisidino-1 perfluorooctyl-2 éthane sous forme d'un produit jaune orangé fondant à 62-63°C et de pureté supérieure à 97 %.

b) Dans un autoclave de 0,3 litre en acier inoxydable, muni d'un bol en PTFE et d'un système d'agitation à entraînement
25 magnétique, on introduit 120,6 g du produit précédent et 17,4 g d'oxyde d'éthylène et on chauffe pendant 8 heures à 178-180°C. On rajoute ensuite trois fois 18 g d'oxyde d'éthylène et 4 MPa d'azote, chaque addition étant suivie de 6 heures de chauffage à 178-180°C sous agitation.

30 Après refroidissement et vidange de l'autoclave, le produit est maintenu pendant une heure à 120°C sous 133 Pa, puis lavé deux fois avec 100 ml d'eau à 60°C. Après étêtage sous léger vide, on obtient 112 g de N-hydroxyéthyl o-anisidino-1 perfluorooctyl-2 éthane brut sous forme d'un liquide rouge foncé.

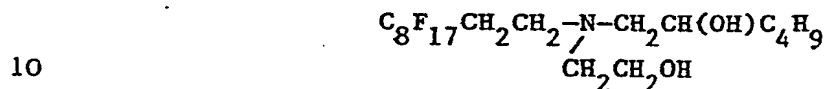
35 EXEMPLE 17

Dans un erlen de 0,1 litre surmonté d'un réfrigérant, muni

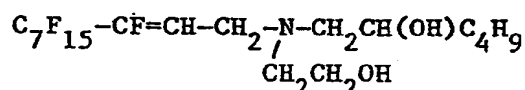
d'une agitation par barreau magnétique et chauffé par un bain d'huile, on introduit 57,5 g d'un mélange des amino-alcools fluorés $C_8F_{17}CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2OH$ et $C_7F_{15}CF=CH-CH_2-NH-CH_2CH_2OH$ (respectivement 67 et 33 % en moles), puis 10 g d'époxy-1,2 hexane.

5 On chauffe sous agitation pendant 6 heures à 105-110°C, puis on rajoute 4 g du même mélange d' amino-alcools fluorés et chauffe pendant encore 3 heures à 110°C.

On obtient ainsi 69,5 g d'un mélange des composés de formules :



et

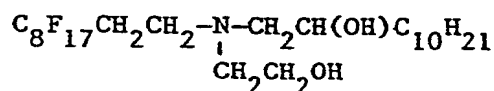


sous forme d'un liquide visqueux à 40°C, de couleur orangé.

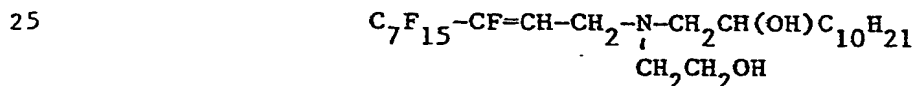
15 EXEMPLE 18

Dans le même appareillage qu'à l'exemple 17, on introduit 24,8 g du même mélange d' amino-alcools fluorés et 9,2 g d'époxy-1,2 dodécane, puis on chauffe sous agitation pendant 3,75 heures à 125°C.

20 On obtient ainsi 33 g d'un liquide orangé visqueux à 40°C, constitué par un mélange des amino-diols de formules :



et

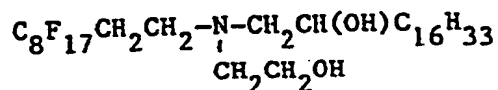


EXEMPLE 19

30 Dans le même appareillage qu'à l'exemple 17, on introduit 26,1 g du même mélange d' amino-alcools fluorés et 14,15 g d'époxy-1,2 octadécane, puis on chauffe sous agitation à 120°C pendant 7,75 heures. On rajoute ensuite 3,6 g du mélange d' amino-alcools fluorés et chauffe sous agitation pendant encore 2 heures à 120°C, puis 4 heures à 140°C.

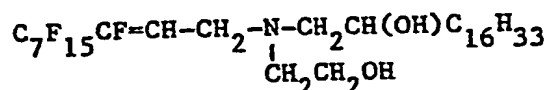
On obtient ainsi 42 g d'un produit solide marron, fondant à

40°C, constitué par un mélange des amino-diols de formules :



et

5



EXEMPLE 20

10 Dans le même autoclave qu'à l'exemple 13-b, on introduit 21,6 g d'époxy-1,2 butane et 146,8 g d'un mélange d'amino-alcools fluorés $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ (67 % molaire) et $\text{C}_{n-1}\text{F}_{2n-1}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ (33 % molaire) dont la répartition pondérale des chaînes linéaires $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ est la suivante :

15

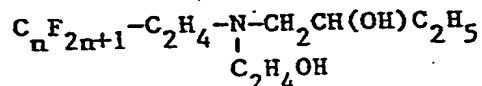
| | | |
|-------------------------------|---|---------|
| C_6F_{13} | : | 55,7 % |
| C_8F_{17} | : | 27,2 % |
| $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ | : | 10,15 % |
| $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ | : | 3,9 % |
| $>\text{C}_{14}\text{F}_{29}$ | : | 2,9 % |

20

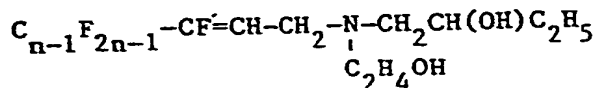
On chauffe d'abord à 87-88°C pendant 6 heures, puis on rajoute 3,2 g d'époxy-1,2 butane et chauffe encore pendant 4,5 heures à 107°C.

Après refroidissement, vidange de l'autoclave et étêtage à 80°C sous 133 Pa, on obtient 154 g d'un liquide orangé présentant un léger dépôt à température ambiante, mais entièrement limpide à 30°C. Ce produit est un mélange des amino-diols de formules :

25



et



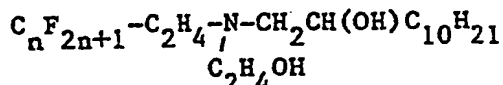
30

EXEMPLE 21

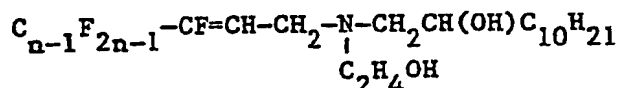
Dans un erlen de 1 litre surmonté d'un réfrigérant, muni d'une agitation par barreau magnétique et chauffé par un bain d'huile, on introduit 476 g du même mélange d'amino-alcools fluorés qu'à l'exemple 20 et 184 g d'époxy-1,2 dodécane, puis on chauffe pendant 3

heures à 120-125°C.

On obtient ainsi 651 g d'un mélange des amino-diols de formules :



et

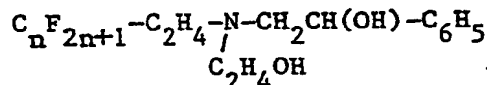


sous forme d'un liquide visqueux orangé présentant un léger dépôt à température ambiante, entièrement limpide à 40°C.

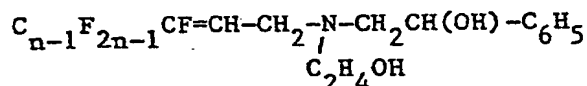
EXEMPLE 22

Dans le même appareillage qu'à l'exemple 21, on charge 570 g du même mélange d'amino-alcools fluorés qu'à l'exemple 20 et 144,3 g d'oxyde de styrène, puis on chauffe sous agitation jusqu'à 113°C. La température s'élève alors d'elle même jusqu'à 134°C. On refroidit à 113-115°C et maintient cette température pendant une heure.

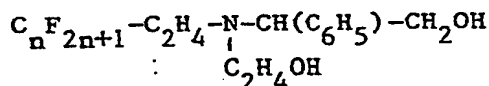
On obtient ainsi 702 g d'un liquide jaune orangé très visqueux à température ambiante, mais fluide à 40°C. L'analyse RMN montre que ce produit comprend une proportion 78 % molaire d'amino-diols de formules :



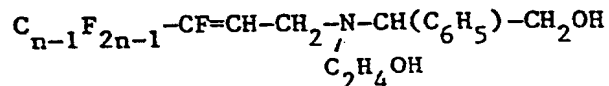
et



et une proportion 22 % molaire d'amino-diols de formules :



et



EXEMPLE 23

a) Dans un autoclave de 1 litre en acier inoxydable, on introduit 6 g d'un mélange constitué de 4,5 g d'éthanolamine et 1,5 g de

chlorure cuivreux, puis on fait le vide dans l'autoclave, le refroidit à l'azote liquide et y introduit 246 g d'iodure de perfluoroéthyle et 64 g de fluorure de vinylidène. On chauffe ensuite sous agitation pendant 21 heures à 145°C, puis on introduit à nouveau 64 g de fluorure de vinylidène et chauffe pendant encore 21 heures à 145°C.

Après refroidissement et purge de l'autoclave, on recueille 146 g d'un produit dont l'analyse CPV des principaux composants est la suivante :

| | | | |
|----|----------------------------------|---|--------|
| 10 | C_2F_5I non transformé | : | 29,3 % |
| | $C_2F_5(CH_2CF_2)_nI$ où $n = 1$ | : | 23,5 % |
| | $n = 2$ | : | 19,9 % |
| | $n = 3$ | : | 10,2 % |
| | $n = 4$ | : | 4,12 % |
| 15 | $n = 5$ | : | 1,3 % |
| | $n = 6$ | : | 0,4 % |
| | $n = 7$ | : | 0,1 % |

On distille ce produit sous vide et recueille la fraction bouillant à 59°C sous 4 666 Pa. On obtient ainsi 28,6 g du composé $C_2F_5-(CH_2CF_2)_2I$.

b) Dans le même autoclave que ci-dessus, on charge 4 g d'un mélange constitué par 3 g d'éthanolamine et 1 g de chlorure cuivreux, puis 374 g de $C_2F_5(CH_2CF_2)_2I$. On injecte alors de l'éthylène pendant 7 heures de façon à maintenir une pression de 2,6 MPa à 145°C.

Après détente et purge de l'autoclave, on distille le produit et recueille la fraction bouillant à 70-75°C sous 133 Pa. Elle pèse 276 g et est constituée par le composé $C_2F_5-(CH_2CF_2)_2-CH_2CH_2I$, solide blanc fondant à 54°C.

c) On charge 100 g de ce composé et 100 g d'alcool tert-amylique dans un réacteur de 0,25 litre. On chauffe à 100°C sous agitation, puis on introduit, en maintenant à cette température, 61 g d'éthanolamine en 30 minutes. On porte ensuite au reflux et maintient celui-ci pendant 7 heures.

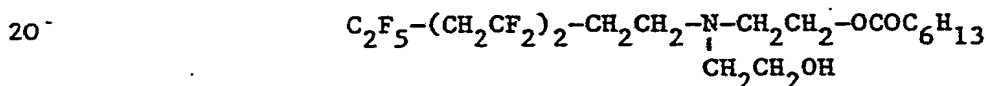
Après refroidissement, on laisse décanter et recueille la phase supérieure qui est lavée par décantation à température ambiante d'abord avec 0,1 litre de soude à 10 %, puis trois fois avec 0,1 litre d'eau et ensuite étérée à 31°C sous 6 000 Pa. Le résidu pèse

60,8 g et est constitué par l'amino-alcool $C_2F_5(CH_2CF_2)_2C_2H_4NHC_2H_4OH$.

- d) Dans le même appareillage qu'à l'exemple 17, on introduit 64 g de cet amino-alcool et chauffe sous agitation jusqu'à 65°C. A cette température et toujours sous agitation, on injecte par barbotage et à pression atmosphérique un mélange d'oxyde d'éthylène (4,4 l/h) et d'azote (0,5 l/h) pendant 4,5 heures. On obtient ainsi 72 g de l'amino-diols $C_2F_5(CH_2CF_2)_2-C_2H_4-N(C_2H_4OH)_2$ brut qui se présente sous forme d'une pâte rouge.

EXEMPLE 24

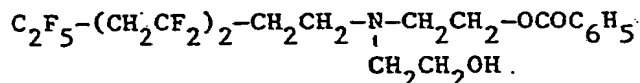
- 10 A température ambiante et sous agitation constante, on ajoute goutte à goutte 4,7 g de chlorure d'heptanoyle à une solution de 12 g de l'amino-diols de l'exemple précédent et 3,2 g de triéthylamine dans 100 ml d'acétone. Après addition complète du chlorure d'heptanoyle, on chauffe pendant deux heures au reflux, puis on
- 15 refroidit, filtre le chlorydrate de triéthylamine et évapore le solvant par distillation sous vide. Le résidu est ensuite redissout dans l'éther éthylique, puis on filtre la solution pour éliminer les dernières traces de chlorydrate de triéthylamine. Après évaporation de l'éther, on obtient principalement l'ester de formule :



caractérisé par spectroscopie infrarouge (bande OH à $3\ 360\ cm^{-1}$, bande ester à $1\ 735\ cm^{-1}$). Rendement : 98 %.

EXEMPLE 25

- 25 On opère comme à l'exemple 24, mais en remplaçant le chlorure d'heptanoyle par 4,45 g de chlorure de benzoyle. On obtient principalement l'ester de formule :



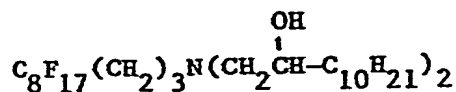
- 30 caractérisé par spectroscopie infrarouge (bande à $3\ 330\ cm^{-1}$; bande ester à $1\ 710\ cm^{-1}$).

EXEMPLE 26

Dans le même appareillage qu'à l'exemple 17, on introduit 48,2 g de perfluorooctyl-3 propylamine et 18,5 g d'époxy-1,2 dodé-

cane et on chauffe sous agitation à 80-90°C pendant 3 heures. On rajoute alors 18 g d'époxy-1,2 dodécane et chauffe à 100°C pendant 6 heures, puis on rajoute 3,8 g de perfluorooctyl-3 propylamine et poursuit le chauffage pendant 5 heures à 110°C.

5 On obtient ainsi 87 g de l'aminodiol



sous forme d'un solide beige clair fondant à 40°C.

TESTS ANTI-USURE

10 Le pouvoir anti-usure de compositions lubrifiantes contenant comme huile de base l'huile minérale 200 Neutral Solvent et comme additif un composé à chaîne fluorée selon l'invention a été déterminé à l'aide de la machine 4 billes EP de SHELL dont la description figure dans "Annual Book of ASTM Standards", Part 24 (1979), pages
15 680 à 688.

Le test consiste à faire tourner une bille de 12 mm de diamètre avec une vitesse de rotation de 1 500 tr/min sur trois autres billes maintenues immobiles et couvertes de lubrifiant à étudier. Une charge de 40 ou 70 daN est appliquée par un système de levier qui
20 pousse les trois billes fixes vers la bille supérieure placée dans un mandrin.

L'efficacité anti-usure d'un lubrifiant est déterminée par la valeur moyenne des diamètres des empreintes d'usure sur les trois billes fixes, après une heure de fonctionnement.

25 Le tableau I suivant rassemble les résultats obtenus avec différents additifs fluorés selon l'invention, identifiés sous la forme Fx où x correspond au numéro de l'exemple décrivant la préparation de l'additif fluoré. Dans la seconde colonne, est indiquée la proportion pondérale d'additif fluoré incorporé dans l'huile de
30 base.

TABLEAU I

| Additif fluoré | Proportion % poids | Diamètre d'empreinte en mm pour une charge appliquée de | |
|-------------------|-----------------------|--|--------|
| | | 40 daN | 70 daN |
| Néant (Témoin) | | 1,44 | 2,37 |
| F 1 | 0,1 | 0,60 | 0,56 |
| F 2 | " | 0,67 | 1,1 |
| F 3 | " | 0,42 | 0,50 |
| F 4 | " | 0,65 | 0,78 |
| F 5 | " | 0,68 | 1,08 |
| F 6 | " | 0,39 | 0,61 |
| F 7 | " | 0,66 | 0,77 |
| F 8 | " | 0,77 | - |
| F 9 | " | 0,80 | - |
| F 10 | " | 0,72 | 1,1 |
| F 11 | " | 0,57 | 0,79 |
| F 12 | " | 0,37 | 0,77 |
| F 13 | 0,2 | 0,53 | - |
| " | 0,3 | 0,43 | 0,71 |
| F 14 | 0,2 | 0,59 | - |
| " | 0,3 | 0,36 | - |
| F 15 | " | 0,43 | - |
| F 16 | " | 0,44 | 0,64 |
| F 17 | 0,1 | 0,69 | 0,94 |
| F 18 | " | 0,67 | 0,76 |
| F 19 | " | 0,65 | 0,77 |
| F 21 | " | 0,70 | 1,10 |
| F 22 | " | 0,68 | 0,90 |
| F 23 | " | 0,84 | 1,05 |
| F 24 | " | 0,59 | 0,78 |
| F 25 | " | 0,63 | 0,78 |

La même méthode a été appliquée pour déterminer l'efficacité anti-usure de compositions lubrifiantes obtenues en ajoutant à l'huile minérale 200 N les principaux additifs classiques entrant dans la composition d'une huile pour moteur à essence de la catégorie SAE 15W40, hormis le dithiophosphate de zinc qui est remplacé par un composé à chaîne fluorée selon l'invention. Les principaux additifs classiques d'une huile de type SAE 15W40 sont un détergent (sulfonate surbasé), un dispersant (succinimide) et un anti-oxydant (amine aromatique). Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau II suivant:

| Additif fluoré | Proportion % poids | Diamètre d'empreinte en mm pour une charge appliquée de : | | |
|----------------|-----------------------|--|--------|--------|
| | | 40 daN | 60 daN | 70 daN |
| Néant (témoin) | | 0,60 | 1,80 | 2,10 |
| F 1 | 0,1 | 0,37 | - | 0,82 |
| " | 0,3 | 0,37 | - | 0,86 |
| F 2 | 0,2 | 0,37 | - | 0,70 |
| F 3 | " | 0,37 | - | 0,86 |
| F 4 | " | 0,38 | - | 0,68 |
| F 5 | " | 0,38 | - | 0,63 |
| F 6 | " | 0,45 | - | 0,86 |
| F 7 | " | 0,36 | - | 0,68 |
| F 8 | " | 0,41 | - | - |
| F 9 | " | 0,44 | - | - |
| F 10 | " | 0,40 | - | 0,75 |
| F 11 | " | 0,36 | - | 0,66 |
| F 12 | " | 0,36 | - | 0,69 |
| F 13 | 0,4 | 0,41 | - | 0,63 |
| F 14 | " | 0,41 | - | 0,56 |
| F 15 | " | 0,40 | - | 0,54 |
| F 16 | " | 0,40 | - | 0,64 |
| F 17 | 0,23 | 0,56 | - | 0,89 |
| F 18 | 0,3 | - | 0,59 | 0,75 |
| F 19 | 0,15 | - | 0,57 | - |

| | | | | |
|------|------|------|------|------|
| F 19 | 0,2 | - | - | 0,82 |
| " | 0,3 | - | 0,59 | 0,75 |
| F 21 | 0,2 | - | 0,45 | 1,84 |
| " | 0,27 | - | 0,45 | 1,28 |
| F 22 | 0,2 | 0,37 | - | 0,75 |
| F 25 | " | 0,54 | - | 0,77 |
| F 26 | " | 0,46 | - | - |

- 10 La même méthode a également été appliquée pour examiner les propriétés anti-usure de compositions lubrifiantes associant des dithiophosphates de zinc et les dérivés fluorés selon l'invention, de façon à ce que les teneurs en zinc, phosphore et soufre soient inférieures à celles des huiles classiques. Dans le tableau III
- 15 suivant rassemblant les résultats obtenus, l'additif A est un dialkyldithiophosphate de zinc anti-usure et l'additif B un alkyl-aryldithiophosphate de zinc anti-oxydant.

TABLEAU III

| Composition lubrifiante | Teneur en zinc (ppm) | Diamètre d'empreinte pour une charge de: | |
|---|----------------------|--|--------|
| | | 40 daN | 70 daN |
| <u>Témoins</u> : Huile 200N + 1 % de A | 1060 | 0,41 | 0,90 |
| Huile 200N + 0,5 % de A | 530 | 0,42 | 0,90 |
| Huile 200N+0,5 % de A+0,1 % de F ₃ | " | 0,40 | 0,60 |
| " + " + " F ₄ | " | 0,39 | 0,64 |
| " + " + " F ₂₂ | " | 0,42 | 0,60 |
| " + " +0,2 % de F ₂₂ | " | 0,40 | 0,50 |
| <u>Témoin</u> = Huile 200N + 1 % de B | 330 | 0,77 | 1,97 |
| Huile 200N+1 % de B+0,1 % de F ₃ | " | 0,37 | 0,54 |
| " + " + " F ₄ | " | 0,35 | 0,55 |

Ces résultats montrent que l'association des dérivés fluorés selon l'invention avec les dithiophosphates de zinc permet d'obtenir des compositions à faible teneur en zinc possédant des propriétés anti-usure remarquables.

- 5 Les propriétés anti-usure des composés fluorés selon l'invention ont également été testées à l'aide de la machine FALEX décrite dans "Annual Book of ASTM Standards" Part 24 (1978), pages 594 à 601, en utilisant une huile du type SAE 15 W 40 dont le dithiophosphate de zinc a été remplacé par un composé fluoré selon
- 10 l'invention. On enregistre soit la rupture de l'outil, soit sa perte de poids (usure) après l'avoir soumis pendant 3 heures à une charge de 250 kg. Le tableau IV suivant rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU IV

| Additif fluoré | Proportion (% poids) | Perte de poids en mg |
|----------------|-----------------------|-------------------------|
| Néant (témoin) | | Rupture |
| F 1 | 0,22 | 106 |
| F 13 | 0,30 | 102 |
| F 17 | 0,23 | 100 |
| F 19 | 0,31 | 66 |
| F 22 | 0,20 | 30 |

TESTS SUR BANC MOTEUR

- 25 Deux huiles pour moteurs à essence de la catégorie SAE 15W40 et contenant chacune un composé fluoré selon l'invention ont été testées sur un banc moteur, comparativement à une huile commerciale de même catégorie contenant un dialkyl dithiophosphate de zinc (additif anti-usure habituellement utilisé dans les huiles moteurs).
- 30 L'huile témoin (H_1) est une huile commerciale qui contient, en plus du dialkyl dithiophosphate de zinc, les autres additifs classiques entrant dans la composition de ce type de lubrifiant

(détergent, dispersant, antioxydant, améliorant de viscosité, inhibiteur de figeage).

Les huiles (H_2) et (H_3) selon l'invention ne diffèrent de l'huile témoin (H_1) que par le remplacement du dialkyl dithiophosphate de zinc par 0,3 % de composé F_{13} dans l'huile (H_2) et 0,3 % de composé F_1 dans l'huile (H_3).

Les essais ont été effectués dans les conditions suivantes :

- Moteur RENAULT 20TS, type 829/7, ayant une cylindrée de 2 000 cm³, une puissance nominale de 81 kW et un régime moteur nominal de 5 600 tr/min.
- Rodage : 10 heures
- Durée de l'essai (après rodage) : 100 heures sans vidange
- Puissance : pleine charge
- Contrôle périodique de la température de l'huile et de l'eau (entrée et sortie)

Après l'essai, les pièces moteurs ont été analysées et cotées selon la norme européenne M02A78. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

TABEAU V

| | Notation maximale | Huile H_1 | Huile H_2 | Huile H_3 |
|---------------------------|----------------------|-------------|-------------|-------------|
| <u>Segments</u> : liberté | 20 | 20 | 19,8 | 20 |
| <u>Pistons</u> : | | | | |
| . jupe | 10 | 8,4 | 8,8 | 8,9 |
| . cordons (1+2) | 10 | 2,5 | 4,1 | 5,4 |
| . gorges carbone (1+2+3) | 30 | 24,7 | 25,8 | 25,3 |
| . gorges vernis (1+2+3) | 20 | 6,2 | 10,4 | 11,1 |
| . fonds | 10 | 2,1 | 6,0 | 5,8 |
| TOTAL | 100 | 63,9 | 74,9 | 76,5 |

TESTS DE STABILITE THERMIQUE

Afin d'apprécier leur comportement dans des conditions proches de celles existant dans un moteur, les composés fluorés selon l'invention ont été soumis à une analyse thermique gravimétrique sous air. Ce test consiste à soumettre un échantillon de produit à une élévation de température (2°C/min) sous un débit d'air de 10 l/h et à enregistrer les pourcentages de perte de poids à 200, 250 et 300°C.

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus. A titre comparatif, on a indiqué au début du tableau le comportement des composés fluorés suivants préconisés dans la technique antérieure (brevet FR 2 520 377).

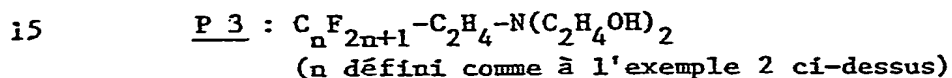
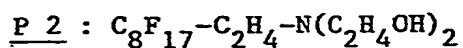
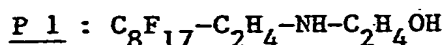
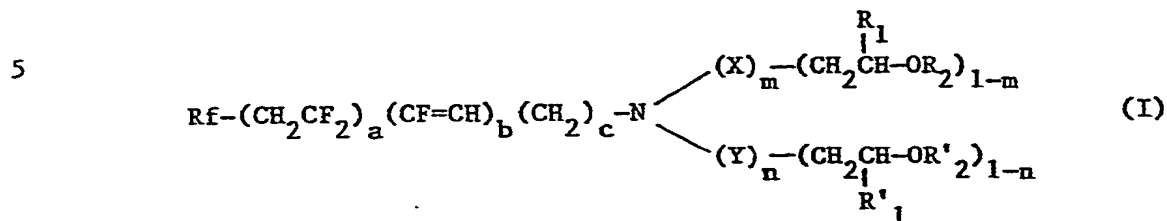


TABLEAU VI

| Composé fluoré | Perte de poids (%) à | | |
|-------------------|----------------------|-------|-------|
| | 200°C | 250°C | 300°C |
| P 1 | 80 | 94,6 | 97 |
| P 2 | 27,5 | 92,6 | 96,4 |
| P 3 | 43,8 | 96,5 | 99,9 |
| F 1 | 7,5 | 31,5 | 80 |
| F 2 | 7,5 | 30 | 80,6 |
| F 3 | 5 | 16,6 | 48 |
| F 4 | 4,4 | 15,6 | 43 |
| F 5 | 4,8 | 13,8 | 28,7 |
| F 6 | 2,4 | 18,1 | 61,2 |
| F 7 | 6,8 | 28,7 | 80,3 |
| F 8 | 6,2 | 37,5 | 97,5 |
| F 9 | 8,1 | 37,5 | 85 |
| F 12 | 14,8 | 57 | 87 |
| F 13 | 9,5 | 56,2 | 92 |
| F 15 | 17,5 | 89 | — |
| F 17 | 5 | 17,5 | 58 |
| F 18 | 5 | 17,5 | 58 |
| F 19 | 3 | 16 | 41 |
| F 21 | 4 | 20 | 62,5 |
| F 22 | 5 | 25 | 64,4 |
| F 25 | 9,4 | 43,8 | 86,3 |
| F 26 | 2,5 | 6,5 | 25 |

REVENDECATIONS

1. Lubrifiants, caractérisés en ce qu'ils contiennent au moins un composé polyfluoré de formule générale :



dans laquelle :

10 Rf désigne un radical perfluoré,

a est un nombre entier allant de 0 à 10,

b est égal à 0 ou 1, mais ne peut être égal à 1 que si, simultanément, a est égal à 0 et c est égal à 1,

15 c est un nombre entier allant de 1 à 4, mais est égal à 2 quand a est différent de 0,

m et n sont chacun égaux à 0 ou 1,

X représente un radical aryle éventuellement substitué,

Y représente le groupement hydroxy-2 phényl-1 éthyle,

20 R_1 et R'_1 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, un radical cycloalkyle contenant 5 ou 6 atomes de carbone, ou un radical aryle éventuellement substitué,

25 R_2 et R'_2 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou le reste acyle d'un acide carboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, l'un au moins des symboles R_1 et R_2 étant autre que l'hydrogène ou un radical méthyle si la somme $a + m + n$ est nulle.

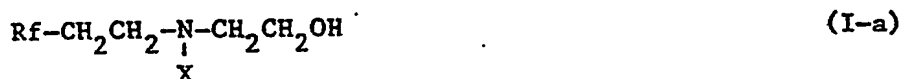
30 2. Lubrifiants selon la revendication 1, dans lesquels Rf est un radical perfluoroalkyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 20 atomes de carbone.

3. Lubrifiants selon la revendication 1 ou 2 contenant un mélange de composés polyfluorés dont les radicaux Rf sont différents.

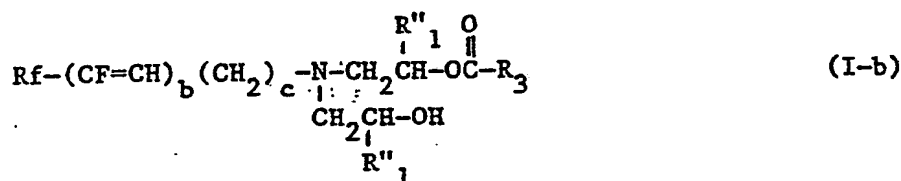
4. Lubrifiants selon l'une des revendications 1 à 3, dans lesquels a est nul et c est égal à 1 ou 2.

5. Lubrifiants selon l'une des revendications 1 à 4, dans lesquels m est égal à 1 et X est un radical phényle non substitué ou substitué par un groupe alkyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone.

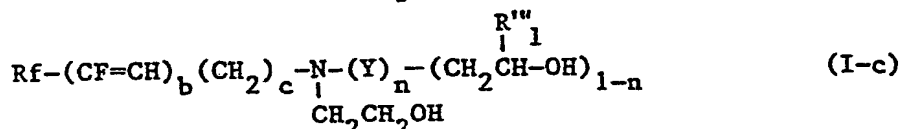
6. Lubrifiants selon l'une des revendications 1 à 5, dans lesquels le ou les composés polyfluorés sont choisis parmi ceux de formules :



10



15



dans lesquelles la somme b+c est égale à 2, R''₁ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R'''₁ représente un radical alkyle contenant un nombre pair de 2 à 16 atomes de carbone et R₃ représente un radical aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

20

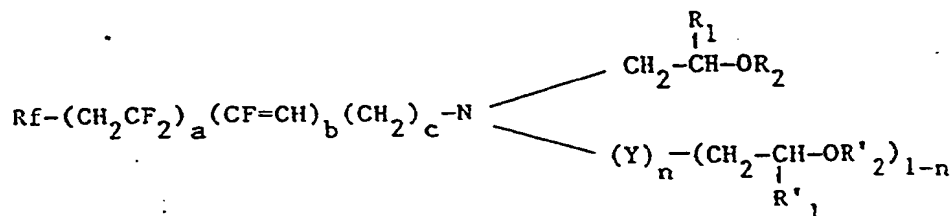
7. Lubrifiants selon l'une des revendications 1 à 6, dans lesquels la teneur en composé(s) polyfluoré(s) est d'au moins 0,01 % en poids et, de préférence, comprise entre 0,05 et 0,5 %.

25

8. Lubrifiants selon l'une des revendications 1 à 7, dans lesquels le ou les composés polyfluorés sont associés aux additifs classiques.

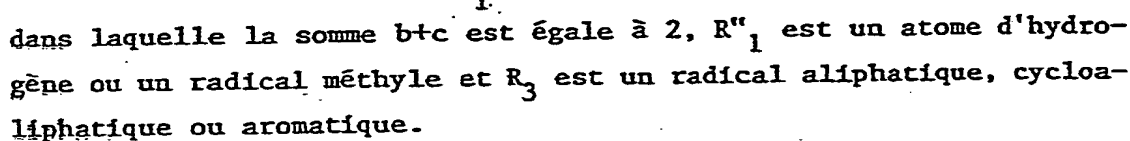
9. Les composés polyfluorés de formule :

30

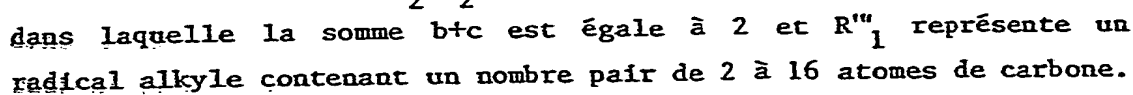


10. Composés selon la revendication 9, dans lesquels Rf est un radical perfluoroalkyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 20 atomes de carbone.

10



20





| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|--|---|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4) |
| D, A | FR-A-2 520 377 (PCUK) * Revendications 1-13 * | 1-12 | C 10 M 133/08 C 07 C 91/06 C 07 C 93/16 // C 10 N 30:06 |
| D, A | FR-A-1 532 284 (PCUK) * Résumé point 1, A, B; page 3, colonne 1, alinéa 2 * | 1-12 | |
| D, A | FR-A-2 102 753 (PCUK) * Revendication 1; page 3, lignes 5-10 * | 1-12 | |
| A | FR-A-2 031 650 (PCUK) * Revendication 1 * | 1-6, 9, 10, 12 | |
| A | FR-A-1 604 039 (PUCK) * Résumé point 1 * | 1-6 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) C 10 M C 07 C |
| Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 02-09-1987 | Examineur RO TSAERT L.D.C. |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | | | |

CEB Form 1503 03 82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USP10,